

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-116552

(43)Date of publication of application : 26.04.1994

(51)Int.CI.

C09K 11/06

H05B 33/14

(21)Application number : 04-264627

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 02.10.1992

(72)Inventor : HATASAWA TAKENOBU

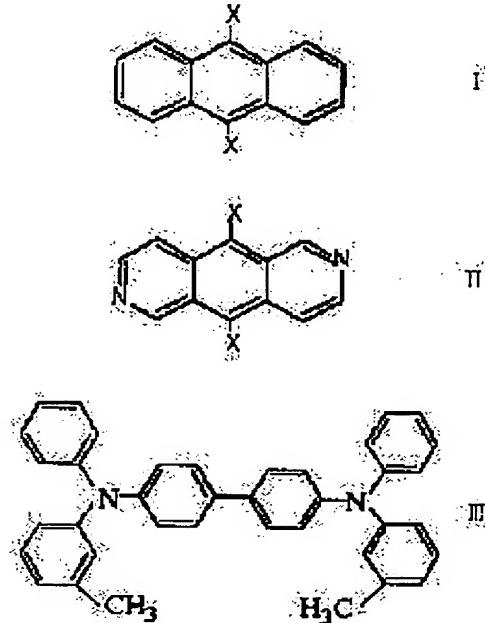
(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic electroluminescent element capable of stably emitting light with a high brightness for a long period even at a low voltage without producing pinholes in a hole transport layer even by setting the film thickness at the minimal one for developing the function by constructing the hole transport layer from a mixture composed of specific two kinds of compounds.

CONSTITUTION: The element is an organic electroluminescent element provided with a luminous layer composed of a hole transport layer and an organic coloring matter between two electrodes or the hole transport layer, an electron transport layer and a luminous layer sandwiched therebetween. The hole transport layer is constructed from a mixture of a compound of formula I or II (X is Cl, Br or CN) with a compound of formula III. The hole transport layer is preferably formed into a film having 5–60nm thickness thereof according to a vacuum deposition method, etc.

Furthermore, e.g. pyrene or anthracene can be used as the compound forming the luminous layer and, e.g. a semiconductor thin film of ZnSe (n type) can be used as the electron transport layer.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-116552

(43)公開日 平成6年(1994)4月26日

(51)Int.Cl.⁵
C 09 K 11/06
H 05 B 33/14

識別記号 序内整理番号
Z 9159-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁)

(21)出願番号 特願平4-264627

(22)出願日 平成4年(1992)10月2日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 島沢 勉信

茨城県つくば市二の宮4-8-3-3-102

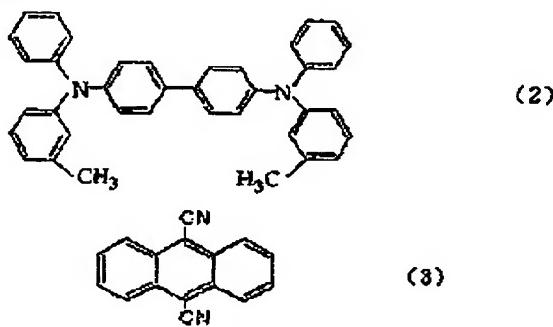
(54)【発明の名称】 有機電界発光素子

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 低電圧の条件下においても高輝度かつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子を提供する。

【構成】 陽極用透明電極が形成されたガラス基板の陽極用透明電極2面に、正孔輸送層、発光層、及び、陰極用金属電極をこの順に積層して成り、上記正孔輸送層が化合物(2)と化合物(3)との複合物で構成されている。

正孔輸送層3が形成されかつ正孔輸送効率を向上させることができ、10V前後という極低電圧の条件下でも高輝度かつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子が得られる。

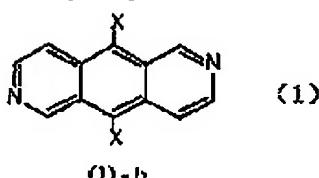
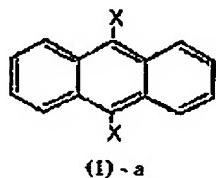


【効果】 上記混合物の適用により、機能発現に必要な最低限の膜厚を設定してもピンホールを生ずることなく

【特許請求の範囲】

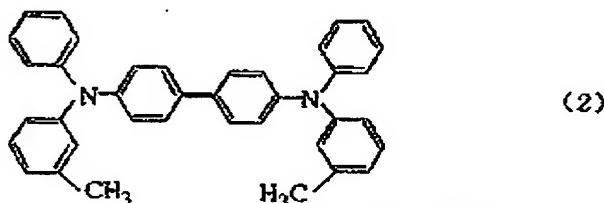
【請求項1】2つの電極間に、正孔輸送層と有機色素より成る発光層とを備え、又は、正孔輸送層と電子輸送層及びこれ等に挟まれた有機色素より成る発光層とを備える有機電界発光素子において、

*



式中のXは、Cl, Br, CNを表す。

【化2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機色素より成る発光層を備えた有機電界発光素子に係り、特に、10V前後の極低電圧の条件下でも高輝度かつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子の改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】電界発光素子は従来からよく知られており、一般には2つの電極間に正孔輸送層と発光層とを備え、正孔輸送層を通じて陽極電極から供給された正孔と他方の陰極電極から供給された電子とが上記発光層と正孔輸送層の界面で再結合して一重項励起子を生成し上記発光層が発光するものである。

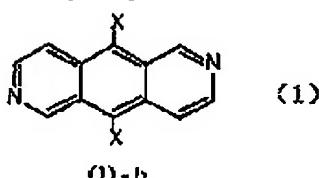
【0003】そして、上記電界発光素子の発光効率を高めるためには、電子や正孔等の電荷注入効率、電荷輸送効率、一重項励起子の生成確率、及び、一重項励起子の発光遷移確率等を高めることが重要であり、例えば、陰極電極から電子を適切に発光層に輸送すると共に、正孔輸送層から輸送された正孔が一重項励起子生成に関与せず発光層を透過して陰極へ移動することを防止する電子輸送層を上記発光層と陰極電極の間に設け、一重項励起子の生成確率を向上させて発光効率を高めた電界発光素子も開発されている。

【0004】ところで、このような電界発光素子としては、従来、発光層に硫化セレンや硫化亜鉛等の無機系発光体を用いた無機系の電界発光素子が一般的であったが、近年、発光層として有機色素を利用した有機電界発光素子が提案されている。

【0005】例えば、特開昭59-194393号に記載された有機電界発光素子は、陽極上に、順次、正孔輸

* 上記正孔輸送層が下記一般式(1)で示されるいずれか一方の化合物と下記一般式(2)で示される化合物との混合物により構成されていることを特徴とする有機電界発光素子。

【化1】



式中のXは、Cl, Br, CNを表す。

20 送層、有機色素より成る発光層、陰極を設けて構成され、西電極間に25V以下の低電圧を印加した場合に少なくとも 9×10^{-3} (W/W)に及ぶ電力転換効率(入力に対する出力の比で定義されシステムの駆動電圧の開数)をもって発光するものであった。

【0006】また、特開平2-255789号公報においては上記発光層にナフタレン誘導体を適用することにより、また、特開平2-223188号公報では正孔輸送材料と発光材料の混合物層若しくは電子輸送材料と発光材料の混合物層を適用することにより発光効率や発光輝度などを改善した有機電界発光素子が開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、これ等公報に記載された有機電界発光素子においては、その発光輝度の初期値としてはいずれもほぼ十分な値を示しているが発光輝度の安定性や発光寿命の点で十分な性能を示すものは未だ得られていなかった。

【0008】そして、この原因は上記有機電界発光素子の一部を構成する正孔輸送層の膜厚が本来の正孔輸送機能を発現するために必要な膜厚よりも厚く設定されていることにあった。すなわち、上記正孔輸送層に適用されている従来の材料では、その膜厚を薄く設定するとピンホールを回避することが困難になるため本來の正孔輸送機能を発現するために必要な膜厚より厚く設定せざるを得なかった。従って、その分、正孔輸送層の抵抗値が高くなるため駆動時における上記正孔輸送層からの発熱が避けられなくなる。

【0009】他方、上記正孔輸送層や発光層等の製膜手段としては、通常、蒸着法や湿式法が適用されているため、製膜されたこれ等正孔輸送層や発光層の膜構造はア

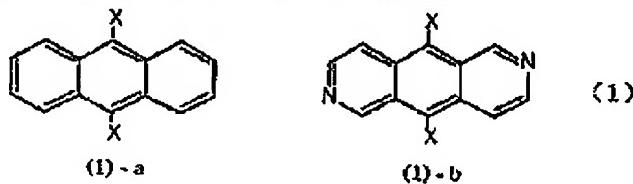
モルファスである場合がほとんどであった。

【0010】このため、実用に値する輝度を得る程度の印加電圧で生ずる上記正孔輸送層からの発熱に起因して、構成材料である有機化合物が容易に動いてしまい最適な膜構造を維持できなくなると共に上記有機化合物が熱的ダメージを受ける弊害があった。

【0011】そして、これ等のことが原因となって電荷の注入及び輸送効率が低下すると共に抵抗値が増大し、駆動電圧の上昇及びシールド発熱の増大等の問題を引き起こし、発光効率の低下や発光寿命の低下をもたらしていた。

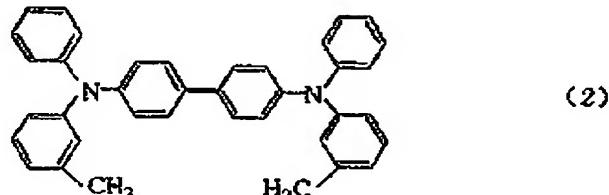
【0012】特に、上記正孔輸送層や発光層等の製膜手段にキャスティング法やスピンドルコート法などの湿式製膜法が適用された場合、正孔輸送層を構成する製膜材料にはピンホールを回避するための接着剤が混入されているため電気抵抗値が更に高くなり、上記弊害が更に顕著になる問題点があった。

【0013】本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、低電圧の条件下においても高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有機色素を提供することにある。



式中のXは、Cl, Br, CNを表す。

【化4】



本発明に係る有機電界発光素子においては、従来と同様に、上記発光層を正孔輸送層と共に2つの電極で挟み、この2つの電極から注入される正孔と電子を正孔輸送層と発光層の界面で結合させて発光層を発光させる。従って、この2つの電極のうち正孔輸送層側に設けられる電極は陽極用電極であり、他方、発光層側に配置される電極は陰極用電極である。

【0017】また、発光層から生じる蛍光を外部へ射出するため、陽極側、陰極側のどちらでもよいが光を取出す側については、基板材料、電極材料、電荷移動材料共に発光波長が透過し得る透明性を必要とする。

【0018】上記基板材料としては、例えば、ソーダライムガラスや硼珪酸ガラス等のガラス基板、シリコンウエハー若しくはポリカーボネート、アクリル、エポキシ等の合成樹脂基板等が挙げられる。

【0019】また、上記陽極用電極としては正孔を効率

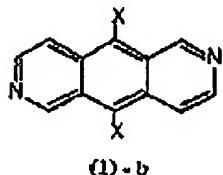
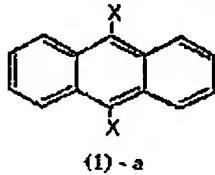
よく注入できるものが好ましく、例えば、SnO₂、InO₂、若しくはITO等の透明電極、あるいは金又はニッケルから成る半透明電極等従来公知の電極材料がいずれも適用可能である。

【0020】また、陰極用電極としては電子を効率よく注入できる金属が好ましく、Mg、Al、Ag、In、Li、Naなどに代表される仕事関数の小さな金属であればいずれも使用可能であり、真空蒸着法やスパッタリング法により30nm以上の膜厚に膜構形成されるものが好ましい。

【0021】一方、正孔輸送層は、電場を与えた電極間に於いて陽極用電極からの正孔を適切に効率良く発光層へ伝達することができ、かつ、機能発現に必要な最低限の膜厚でもピンホールを生ずることなく製膜可能な低抵抗化合物により構成することができる。

【0022】そして、本発明においては下記一般式

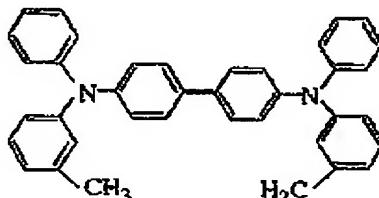
(1) で示されるいづれか一方の化合物と下記一般式
(2) で示される化合物との混合物が適用され、好ましくは真空蒸着法等の方法により 5~60 nm の膜厚に形成される。



(1)

式中の X は、Cl, Br, CN を表す。

【化6】



また、上記発光層は可視光域に強い蛍光を示し、かつ、製造性の良い有機化合物なら任意の材料が適用できる。例えば、ビレン、ペリレン、ペリレン誘導体類、ペリノン誘導体類、アントラセン、金属フタロシアニン類、無金属フタロシアニン類、ポルフィリン類等、従来公知の材料が適用可能であり、真空蒸着法等により 3~100 nm の膜厚に製膜形成されたものが好ましい。

【0024】また、発光層から陰極用電極に正孔が移動することを防止すると共に陰極用電極から発光層へ電子を適切に注入して一直項励起子の生成確率を向上するため、発光層と陰極用電極の間に電子輸送層を設けることができる。このような電子輸送層としては、堿場を与えた電極間ににおいて、陽極からの正孔をブロックし、陰極からの電子を適切に陰極側へ伝達することができる化合物により形成することができる。

【0025】この電子輸送層に適用できる無機化合物としては、P(磷)がドーピングされたn型のアモルファスシリコン薄膜、若しくはCdS(n型)、CdSe(n型)、ZnS(n型)、ZnSe(n型)等の化合物半導体薄膜が例示できる。

【0026】他方、有機化合物としては、例えば、アミノ基又はその誘導体を有するようなトリフェニルメタン、キサンテン、アクリジン、アジン、チアジン、チアゾール、オキサジン、アゾ等の各種染料及び顔料、ペリノン系顔料、ペリレン系顔料、シアニン色素、2,4,7-トリニトロフルオレノン、テトラシアノキノジメタン、テトラシアノエチレンなどが適用できる。

【0027】そして、好ましくは真空蒸着法等の方法により 5~70 nm の膜厚に形成される。

【0028】

【作用】請求項 1 に係る発明によれば、上記一般式(1)で示されるいづれか一方の化合物と上記一般式

* 成される。
【0023】
【化5】

26 (2) で示される化合物との混合物により正孔輸送層が構成されているため、機能発現に必要な最低限の膜厚に設定してもピンホールを生ずることなく正孔輸送層が形成され、かつ、正孔輸送効率を向上させることも可能となる。

【0029】従って、10 V 前後という極低電圧の条件下でも高輝度でかつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子を提供することが可能となる。

【0030】

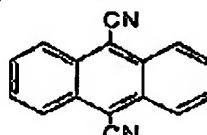
【実施例】以下、本発明を実施例に従って更に詳細に説明する。

39 【0031】【実施例1】この実施例に係る有機電界発光素子は、図1に示すように松崎真空(株)製の剛珪酸ガラス基板1と、このガラス基板1上に順に形成されたITO膜から成る陽極用透明電極2、正孔輸送層3、発光層4、及び、金属マグネシウムから成る陰極用金属電極6などでその主要部が構成されており、かつ、この素子面積の大きさは 0.25 cm² (5 mm × 5 mm) に設定されている。

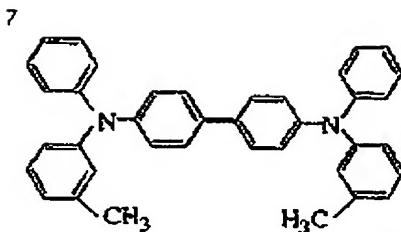
【0032】そして、上記正孔輸送層3は下記一般式(3)で示された化合物と下記一般式(2)で示された化合物との混合物により構成され、かつ、上記発光層4は下記一般式(4)で示された化合物により構成されている。

【0033】

【化7】



【化8】



蒸着レート：一般式（3）で示された化合物はり、 3 nm/sec 。一般式（2）で示された化合物はり、 1 nm/sec 。

16 膜 膜： 50 nm

次に、この図2の真空蒸着装置の真空をブレークすることなく、同じ真空蒸着装置内でポート加熱法により発光層4を形成した。

【0041】すなわち、溶媒からの再結晶により精製した上記一般式（4）で示された化合物を蒸発源に用い、これを熱電対付き加熱ボード11上に載置して上記正孔輸送層3の場合と同様に膜形成基板10の正孔輸送層3上に発光層4を形成した。

【0042】真空蒸着条件は以下の通りである。

【0043】

背 压： $5.0 \times 10^{-7}\text{ torr}$ 、以下

加热 温度： $180\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$

蒸着レート： $0.1\text{ nm/sec.} \sim 1.0\text{ nm/sec.}$

最後に、この図2の真空蒸着装置の真空をブレークすることなく、同じ真空蒸着装置内で電子線加熱法により陰極用金属電極6を形成した。

【0044】すなわち、純度99.99%のマグネシウムをBN製電子線加熱蒸着用のつば12に載置し、電子線13により加熱して蒸発させ、膜厚及び蒸発速度検出用水晶振動子17により陰極用金属電極6の膜厚と蒸発速度を測定してシャッター15の開口率を制御しながら、膜形成基板10の電子輸送層5上に陰極用金属電極6を形成した。尚、図中、18はマスクを示している。

【0045】陰極用金属電極6の真空蒸着条件は以下の通りである。

【0046】

背 压： $5.0 \times 10^{-7}\text{ torr}$ 、以下

フィラメント電流： $30\text{ }{\sim} 35\text{ mA}$

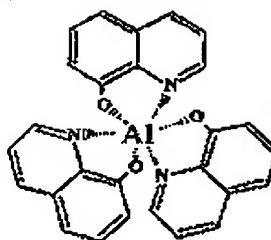
49 蒸着レート： $0.1\text{ nm/sec.} \sim 1.0\text{ nm/sec.}$

【実施例2】上記正孔輸送層3の構成材料として上記一般式（2）で示される化合物と下記一般式（5）で示される化合物との混合物を適用したことを除き実施例1に係る有機電界発光素子と略同一である。

【0047】

【化10】

【化9】



尚、上記陽極用透明電極2を構成するITO膜面内の抵抗値の平均値は $10\Omega/\text{s q.}$ 、正孔輸送層3の膜厚は 50 nm 、及び、発光層4の膜厚は 70 nm に設定されており、かつ、素子面積は陰極用金属電極6の面積により規定した。

【0034】そして、図1に示すようにこの有機電界発光素子の陽極用透明電極2と陰極用金属電極6の間に $1\text{ }{\sim} 1\text{ V}$ の電圧を印加したところ、電流密度 7.8 mA/cm^2 を示し、 570 nm の波長にて輝度 900 cd/m^2 の発光を示した。

【0035】尚、この有機電界発光素子は以下のようない方法で製造されている。

【0036】すなわち、まず松崎真空（株）製の剛珪酸ガラス基板1表面のITO膜を 15 wt\% の塩酸水溶液で所望のパターンにエッチングして陽極用透明電極2を形成し、かつ、純水で洗浄し、次いでエタノールの蒸気洗浄を行い、クリーンオーブンで $100\text{ }^{\circ}\text{C} \times 10\text{ hr}$ の条件で乾燥した。

【0037】次に、上記正孔輸送層3は図2に示す真空蒸着装置を使用し、ポート加熱法により形成した。

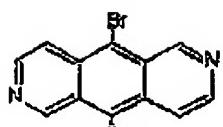
【0038】すなわち、予めゾーンメルティング法により精製した上記一般式（3）で示された化合物と一般式（2）で示された化合物を使用し、これを熱電対付き加熱ボード11上に載置し、加熱して蒸発させ、膜厚及び蒸発速度検出用水晶振動子16により正孔輸送層3の膜厚と蒸発速度を測定してシャッター14の開口率を制御しながらホルダー10aに固定されたガラス基板から成る膜形成基板10のITO膜上に、一般式（3）で示された化合物と一般式（2）で示された化合物との混合物から構成される正孔輸送層3を形成した。

【0039】尚、真空蒸着装置による共蒸着条件は以下の通りである。

【0040】

背 压： $5.0 \times 10^{-7}\text{ torr}$ 、以下

加热 温度： $170\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 190\text{ }^{\circ}\text{C}$



9

そして、図1に示す有機電界発光素子の陽極用透明電極2と陰極用金属電極6の間に9.5Vの電圧を印加したところ、電流密度7.0mA/cm²を示し、590nmの波長にて輝度930cd/m²の発光を示した。

【0048】[比較例]上記正孔輸送層3の構成材料として上記一般式(2)で示される化合物のみを適用したことと除き実施例1に係る有機電界発光素子と略同一である。

【0049】尚、真空蒸着条件は以下の通りである。

【0050】蒸着レート: 0.3nm/sec.

膜 膜: 60nm

そして、実施例と同様に、図1に示された有機電界発光素子の陽極用透明電極2と陰極用金属電極6の間に1.4Vの電圧を印加したところ、電流密度4.2mA/cm²を示すと共に520nmの波長にて輝度500cd/m²の発光を示しており、実施例に係る有機電界発光素子*20

*より劣っていた。

【0051】

【発明の効果】請求項1に係る発明によれば、機能発現に必要な最低限の膜厚に設定してもピンホールを生ずることなく正孔輸送層が形成され、かつ、正孔輸送効率を向上させることも可能となる。

【0052】従って、1.0V前後という極低電圧の条件下でも高輝度かつ長期に亘り安定して発光する有機電界発光素子を提供できる効果を有している。

【図面の簡単な説明】

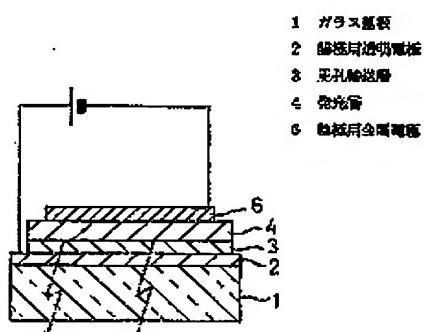
【図1】実施例に係る有機電界発光素子の断面説明図。

【図2】実施例において使用した真空蒸着装置の説明図。

【符号の説明】

- 1 ガラス基板
- 2 陽極用透明電極
- 3 正孔輸送層
- 4 発光層
- 5 陰極用金属電極

【図1】



【図2】

